

**Oxidationsverhalten von Bor und Kohlenstoff beinhaltenden
gesinterten Siliciumcarbid-Werkstoffen bei 1500°C**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität
Tübingen

vorgelegt von
Cordula Schumacher
aus Hattingen
2001

Tag der mündlichen Prüfung: 10.05.2001

Dekan: Prof. Dr. Dr. h. c. Muharrem Satir

1. Berichterstatter: Prof. K. G. Nickel, Ph. D.

2. Berichterstatter: PD Dr. P. Majewski

Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe E:
Mineralogie, Petrologie und Geochemie

Band 1/2001

Cordula Schumacher

**Oxidationsverhalten von
Bor und Kohlenstoff beinhaltenden gesinterten
Siliciumcarbid-Werkstoffen bei 1500° C**

D 21 (Diss. Universität Tübingen)

Shaker Verlag
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Schumacher, Cordula:

Oxidationsverhalten von Bor und Kohlenstoffbeinhaltenden
gesinterten Siliciumcarbid-Werkstoffen bei 1500° C /

Cordula Schumacher. Aachen : Shaker, 2001

(Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe E:
Mineralogie, Petrologie und Geochemie ; Bd. 2001,1)

Zugl.: Tübingen, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-8265-9000-7

Copyright Shaker Verlag 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-9000-7

ISSN 1431-4533

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1997 bis September 2000 am Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Der Europäischen Kommission danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des INCO Copernicus Projektes 15CT960729.

Herrn Dr. K. Schwetz und Herrn H. Thaler von der Fa. Elektroschmelzwerk Kempten GmbH bin ich zu Dank verpflichtet für die Bereitstellung des Versuchsmaterials und die gute Zusammenarbeit.

Für die interessante Themenstellung, die Betreuung der Arbeit und das sehr gute Arbeitsklima bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. K. G. Nickel.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Frau Dipl. Min. E. Butchereit für die zahlreichen Diskussionen, Anregungen sowie die Durchsicht der Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Y. G. Gogotsi gilt mein besonderer Dank für seine Diskussionsbereitschaft und die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes am Department of Mechanical Engineering der University of Illinois at Chicago

In diesem Rahmen möchte ich mich auch bei Herrn Joe Libera am Department of Mechanical Engineering der University of Illinois at Chicago für die Unterstützung am FESEM bedanken.

Den Mitgliedern der Werkstatt, insbesondere Herrn Feinmechanikermeister N. Walker und Frau Feinmechanikermeisterin B. Maier danke ich für die gute Zusammenarbeit beim Aufbau der Oxidationsapparatur.

Herr J. Mällich danke ich für die zahlreichen Präparationsarbeiten, ohne die die Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Bei Herrn H. Hüttemann bedanke ich mich für die Unterstützung am REM sowie die anregenden Diskussionen.

Frau C. Eisenhardt und Frau M. Hertel spreche ich meinen Dank aus für die zahlreichen Wägungen zur Überprüfung der Ultramikro-Waage.

Herrn Dr. M. Westphal und Herrn Dipl. Min. E. Eipper danke ich für die Unterstützung an der Mikrosonde.

Für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen bedanke ich mich bei Herrn Dr. E. Nestle vom IWM der Fraunhofer Gesellschaft in Freiburg.

Beim besonderen Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Angewandte Mineralogie Herrn Dr. Chr. Berthold, Herrn Dipl. Min. M. Dorn, Herrn Dr. A. Kailer, Herrn Dr. Th. Kraft, Herrn Dipl. Min. B. Seipel und Herrn Dr. M. Stephan für zahlreiche Diskussionen und Hilfestellungen, sowie das hervorragende Arbeitsklima.

Meinem Mann Herrn B. Schumacher bin ich dankbar für seine Unterstützung und Begleitung durch die Promotionszeit, denn von außen betrachtet sieht manches ganz anders aus!

Publikationen in Verbindung mit der vorliegenden Arbeit

1. Galanov, B. A., Galanov, B. A., Ivanov, S. M., Kartuzov, E. V., Kartuzov, V. V., Gogotsi, Y. G., Schumacher, C., Nickel, K. G.
Computer modeling of oxide scale growth on Si-based ceramics. in *Per Kofstad Memorial Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 2000* Honolulu, Hawaii: The Electrochemical Society. p 378-387
2. Nickel, K. G., E. Butchereit, and C. Schumacher
On the role of boron in the oxidation of Si-C+N+B ceramics. in *Per Kofstad Memorial Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 2000* Honolulu, Hawaii: The Electrochemical Society. p 365-377
3. Schumacher, C., K. G. Nickel, und H. Thaler
Oxidationsverhalten optimierter SSiC-Werkstoffe bei 1500°C in trockenen und feuchten Atmosphären in Werkstoffwoche '98 1998
München, Germany: Werkstoff-Informationsgesellschaft. p. 25-30
4. Schumacher, C. and K.G. Nickel,
Influence of boron and carbon on the oxidation of sintered Silicon carbide at 1500°C. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 2000. **21**: p. 615-622.

INHALT

1 ZUSAMMENFASSUNG	1
2 EINLEITUNG	3
2.1 HOCHTEMPERATUR-ANWENDUNG DES SiC AM BEISPIEL DER STATIONÄREN GASTURBINEN ZUR ENERGIEERZEUGUNG	3
3 GRUNDLAGEN	5
3.1 HOCHTEMPERATUR-OXIDATIONSVERHALTEN VON SiC.....	5
3.1.1 <i>Oxidationsmechanismen siliciumhaltiger Werkstoffe</i>	5
3.1.2 <i>Einfluß von Feuchte auf die Oxidation von SiC</i>	9
3.1.3 <i>Einfluß der Sinteradditive in SiC auf die Oxidation</i>	10
3.1.3.1 Notwendigkeit der Additive zur SiC-Sinterung.....	11
3.1.3.2 Einfluß der Sinteradditive auf den Oxidationsmechanismus.....	12
3.2 B ₂ O ₃ , SiO ₂ - UND BORSILIKATGLÄSER	14
3.2.1 <i>Gläser</i>	14
3.2.2 <i>Siliciumoxidgläser</i>	15
3.2.2.1 Struktur.....	15
3.2.3 <i>Boroxidgläser</i>	15
3.2.3.1 Struktur.....	16
3.2.3.2 Vibrationsspektroskopie an B ₂ O ₃	17
3.2.4 <i>Borsilikatgläser</i>	18
3.2.4.1 Entmischung im B ₂ O ₃ -SiO ₂ System	18
3.2.4.2 Vibrationsspektroskopie an Borsilikat.....	18
4 EXPERIMENTELLES	19
4.1 PRÄPARATION DES AUSGANGSMATERIALS	19
4.2 CHARAKTERISIERUNG DES ROHSTOFFES.....	19
4.2.1 <i>Mikroskopie</i>	19
4.2.2 <i>Diffraktometrie des Ausgangsmaterials</i>	19
4.2.3 <i>Ramanspektroskopie</i>	20
4.2.4 <i>Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie</i>	20
4.3 OXIDATION DES SSiC	21
4.3.1 <i>Oxidationsapparatur</i>	21
4.3.2 <i>Oxidation in trockener Atmosphäre</i>	23
4.3.3 <i>Oxidation in feuchter Atmosphäre</i>	23
4.3.4 <i>Voroxidation von SSiC</i>	24
4.4 KINETIK	25
4.4.1 <i>Gravimetrie</i>	25
4.4.1.1 <i>Wägeprinzip und Einflüsse auf das Meßergebnis</i>	25

4.4.1.2 Differenzwägungen bei Raumtemperatur	25
4.4.1.3 Oberflächenbestimmung.....	26
4.4.1.4 Fehlerbestimmung.....	26
4.4.1.5 Thermogravimetrie	26
4.4.2 Schichtdickenbestimmung.....	29
4.5 STRUKTUR DER OXIDSCHICHTEN	30
4.5.1 Rasterelektronenmikroskopie	30
4.5.2 Klassifikation der Blasen auf der Oxidschicht.....	30
4.5.3 Diffraktometrie der Oxide	31
4.5.4 Ramanspektroskopie.....	31
4.5.5 Elektronenstrahlmikrosonde.....	32
4.6 STRUKTUR DER SUBSTRATOBERFLÄCHEN.....	32
4.6.1 Probenpräparation nach der Oxidation.....	32
4.6.2 Rasterelektronenmikroskopie	33
4.6.3 Rasterkraftmikroskopie	33
5 ERGEBNISSE	36
5.1 CHARAKTERISIERUNG DES AUSGANGSMATERIALS.....	36
5.1.1 Rohstoffart und Sinteradditive in den Ausgangsmaterialien	36
5.1.2 Gefügestruktur	38
5.1.3 Phasenbestand	40
5.1.3.1 Diffraktometrie.....	40
5.1.3.2 Mikroramanspektroskopie.....	42
5.2 CHARAKTERISIERUNG DER OXIDIERTEN PROBEN	43
5.2.1 Kinetik.....	43
5.2.1.1 Gravimetrie	43
5.2.1.2 Schichtdickenmessungen.....	46
5.2.2 Struktur der Oxidschichten.....	47
5.2.2.1 Morphologie.....	47
5.2.2.2 Phasenanalyse	50
5.2.2.3 Einfluß von Feuchte	55
5.2.2.4 Einfluß der Sinteradditive.....	59
5.2.2.5 Einfluß der Oxidationszeit.....	63
5.2.3 Kontaktfläche zwischen Substrat und Oxidschicht.....	66
5.2.3.1 Morphologie.....	66
5.2.3.2 Einfluß von Feuchte.....	68
5.2.3.3 Einfluß des B ₄ C-Gehaltes	71
5.2.3.4 Einfluß der Oxidationszeit.....	74
5.3 BETRACHTUNG DES OXIDATIONSVERHALTEN DES REINEM SiC UND DER SINTERADDITIVE	78
5.3.1 Oxidation von SiC Einkristallen	78
5.3.2 Thermische Vorbehandlung von SSiC bei 700°C.....	79

5.3.3 Oxidation von B_4C -Pulver.....	82
5.3.4 Thermische Behandlung eines B_2O_3 - SiO_2 -Pulvergemisches.....	83
6 DISKUSSION	86
6.1 OXIDATIONSKINETIK	86
6.1.1 Initialer Massenverlust.....	86
6.1.2 Einfluß der Additive auf die Kinetik.....	88
6.1.3 Einfluß der Feuchte auf die Kinetik.....	91
6.1.4 Vergleich der Oxidationskinetik von $SSiC$ mit Literaturwerten.....	96
6.2 BLASENBILDUNG	99
6.3 MODELL DER OXIDATION DER SINTERADDITIVE IN $SSiC$	106
6.4 PITTING.....	118
6.5 SCHLUßFOLGERUNG.....	123
7 ANHANG	124
7.1 PHYSIKALISCHE DATEN UND BERECHNUNGEN.....	124
7.1.1 Ramanaktive Modi.....	124
7.1.2 Molekularmassen	125
7.1.3 Thermische Ausdehnungskoeffizienten und Dichte	125
7.2 ERGÄNZENDE DATENTABELLEN ZU DEN ERGEBNISSEN	128
8 LITERATUR.....	140
9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	149